

(m)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-218957

(43)Date of publication of application : 10.08.1999

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 9/09  
G03G 15/08

---

---

(21)Application number : 10-019016 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
(22)Date of filing : 30.01.1998 (72)Inventor : NOMURA MINORU  
ITO TAKAYUKI  
TAKAYANAGI HITOSHI  
ITOTANI KAZUO

---

## (54) IMAGE FORMING METHOD BY POWDER TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonmagnetic one component development method which is excellent in image quality and reduces toner consumption per page.

SOLUTION: A developer is supplied to a photoreceptor and the electrostatic latent image on this photoreceptor is developed to a sensible image by using a nonmagnetic one component development device having at least a developer carrying roll and a layer forming member. In such a case, spherical toners having a volume average grain size of 2 to 6  $\mu$ m are used as the developer. The toner adhesion on the developer carrying roll is specified to a range from  $\geq 0.1$  mg/cm<sup>2</sup> to  $\leq 0.45$  mg/cm<sup>2</sup>.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号		P I	
G 0 3 G	9/08	5 0 4	9/08	G 0 3 G	9/08
	9/087				15/08
	9/09				9/08
	15/08				
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特開平10-19018	(71) 出願人	00002888 大日本インキ化学工業株式会社
(22) 出願日	平成10年(1998) 1月30日	(72) 発明者	野村 英 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 伊東 幸之 埼玉県北足立郡伊奈町栄5-207-14 高柳 均 東京都大田区東横谷3-3-6-102 永谷 一男 埼玉県上尾市緑丘4-12-8 坂五思補和市助地3-11-15-201 (74) 代理人 弁護士 高橋 勘利

(54) 発明の名称 粉体トナーによる画像形成方法

(67) 要約  
【課題】 画像品質に優れ、かつページ当たりのトナー消費量の少ない非磁性一成分現像装置を提供する。  
【解決手段】 少なくとも現像剤担持ロールと感光体とを有する非磁性一成分現像装置を用いて、感光体に現像剤を供給し、感光体上の静電潜像を顕在化する非磁性一成分現像方法において、現像剤として体積平均粒径が2〜6μmである球形トナーを用い、現像剤担持ロール上のトナー付着量を0.1mg/cm<sup>2</sup>以上から0.45mg/cm<sup>2</sup>以下の範囲とすることで解決を図った。さらに現像剤として使用する球形トナーの形状特性、使用する樹脂の種類と、色剤含有率、外添する無機酸化物微粒子の添加量を最適化して、本発明の効果をより顕著に実現する条件を見出し、乳画法、重合法などの従来方法でそのような球形トナーを作製するための最適の方法を見出した。

(2) 1

【特許請求の範囲】  
【請求項1】 少なくとも現像剤担持ロールと感光体とを有する非磁性一成分現像装置を用いて、感光体に現像剤を供給し、感光体上の静電潜像を顕在化する非磁性一成分現像方法において、現像剤として体積平均粒径が2〜6μmである球形トナーを用い、現像剤担持ロール上のトナー付着量が0.1mg/cm<sup>2</sup>以上から0.45mg/cm<sup>2</sup>以下の範囲であることを特徴とする非磁性一成分現像方法。  
【請求項2】 現像剤として、結着用樹脂がスチレン(メタ)アクリル樹脂で、着色剤がカーボンブラックで、該カーボンブラックの含有率が8重量%以上である球形トナーを用いる請求項1記載の非磁性一成分現像方法。  
【請求項3】 現像剤として、結着用樹脂がポリエステル樹脂で、着色剤が有機顔料で、該有機顔料の含有率が3重量%以上である球形トナーを用いる請求項1記載の非磁性一成分現像方法。  
【請求項4】 現像剤として、着色剤が結着用樹脂に内包された、平均円形度(粒子投影面積と同じ面積の円の周長)／(粒子投影面積の周長)で定義される円形度の平均値)が0.97以上の球形トナーを用いる請求項1、2又は3記載の非磁性一成分現像方法。  
【請求項5】 現像剤として用いる球形トナーの粒度分布が、50%体積粒径/50%個数粒径が1.25以下で、かつ84%体積粒径/16%体積粒径の平方根が1.25以下である請求項1、2、3又は4記載の画像形成方法。  
【請求項6】 現像剤として用いる球形トナー粒子に、無機酸化物微粒子が式で示される量だけ外添されている請求項1、2、3、4又は5記載の非磁性一成分現像方法。  
【式1】  
$$3.5714 \times 10^{-0.9942} \leq Y \leq 3.1 \cdot 3.99 \times 10^{-0.9477}$$
  
(ここでYはトナー粒子の体積平均粒径(μm)、Yはトナー粒子に対する外添量(重量%)。)  
【請求項7】 トナー粒子が、着色剤と非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機樹脂系樹脂と、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該微粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである請求項4、5又は6記載の非磁性一成分現像方法。  
【請求項8】 トナー粒子が、着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色微粒子を形成後、液媒体中に分散している該微粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである請求項4、5又は6記載の非磁性一成分現像方法。  
【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式のプリンターや複写機などに於ける、静電荷像現像に使用する

るのに好適な、高品質な画像を形成しうる新規な非磁性一成分現像方法に関する。  
【0002】  
【従来の技術】 現状の電子写真方式の複写機やプリンターの画質は、平版印刷や鉛筆写真などに比べると格段に劣り、画像形成装置とそれと使用される粉体トナーの両面から種々の改良がなされている。  
【0003】 トナーの面からは、解像度などの画像品質を向上させる手段として、近年、ますます小粒径化が進み、要となり種々技術開発が行われている。  
【0004】 しかしながら、現在市販されている静電荷像現像用の粉体トナーの大部分が体積平均粒径8〜13μm程度であり、最も小粒径のもので7μm程度である(粒径の測定はコールターマルチサイザー(目科機器)による)。このように画質の高解像度化に極めて有用であるトナーの小粒径化に関しては、現在のところ7μm程度に止まっており、それよりも小粒径トナーの商業的な生産は行われていない。そのようなトナーを使用する現像装置の開発もありなりとされているのが現状である。  
【0005】 そこで、トナーのさらなる小粒径化と優れた帯電電性の付与、ならびにその現像方式の開発・出現が待たれている。  
【0006】 粉体トナーは、その製法として、乾式法としては粉砕法があり、また湿式法としては重合法や、特開5-66600号公報などに記載されているいわゆる転写乳画法などがある。粉砕法によるトナーでは、現像剤の粉砕機を用いた工学的生産では7μm程度の小粒径の境界といわれている。勿論5μm程度の小粒径トナーも生産は可能であるが、コストアップになること、およびトナーの小粒径化に伴う帯電電性や粉体流動性の悪化という問題があり実用的とは言えない。  
【0007】 重合法や乳画法などの湿式法では、粉体トナーの小粒径化は基本的には困難性はないといわれている。しかしながら、従来の湿式法トナーでは、上記のような通常の平均粒径(7〜13μm程度)を有する粉砕法トナーの置き換えを主たる開発あるいは生産目標にしており、平均粒径が6μm程度以下の小粒径である粉体トナーについては、現在までのところ断片的にしか知られておらず、実用的な処方分かっていない。  
【0008】 一方、画像形成装置についても、画像品質向上のためトナーの小粒径化に対応した様々な研究がなされているが、上記のように、十分な小粒径を持つトナーが安定的に生産出来ないため、画像形成装置の側でもそのような小粒径のトナーに対応した画像形成方法を十分に開発することが出来なかった。このため現在のところ、高解像度の画像形成を可能にする、平均粒径が6μm程度以下の小粒径トナーに対応した、画像形成方法はいまだ十分確立していない。  
【0009】

(m)

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真方式の複写機やプリンターの静電潜像形成に用いられる、帯電帯電性に優れた2～6 $\mu$ m程度の小粒型粉末トナーを用いた高品質の画像形成方法を提供するものであり、その中でも特に、非磁性一成分の現像方法を提供するものである。これによって複写機やプリンターの画像品質の向上が実現される。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者らは、非磁性一成分の現像に於ける画像品質の向上を目指して鋭意検討を重ねた結果、従来0.5～0.7mg/cm<sup>2</sup>程度の粉末トナーの現像剤付着量に比べて、非磁性一成分の現像剤付着量が4.5mg/cm<sup>2</sup>に設定することで格段の画像品質の向上が実現できることを見いだした。この際、体積平均粒径が2～6 $\mu$ mの球形トナーを用いることで、現像剤付着量の上昇に伴ってトナー付着量を向上させることが容易に可能となる。

【0011】さらに発明者らは、屈色用の現像剤として、着色剤がカーボンブラックで、感光剤がポリアンブラックで、含有率が8重量%以上である球形トナーを用いることで、画像の解像度や附着力に向上し、とくに結着用樹脂とし即で現像出来ることを見いだした。とくに結着用樹脂としてスチレンアクリル樹脂を用いると格段の効果を発揮することを見いだした。

【0012】さらにまた発明者らは、カラー用の現像剤としては、着色剤が有機顔料で、感光剤が有機顔料の含有率が3重量%以上である球形トナーを用いることで、高画像品質を実現出来ることを見出し、とくに結着用樹脂としてポリエステル樹脂を用いると、格別の効果を発揮することを見出した。

【0013】また発明者らは、平均円形度（粒子投影面積と同じ面積の円の周長）/（粒子投影面積の周長）で定義される円形度の平均値が0.97以上で、着色剤が結着用樹脂に内包されていることを特徴とする粉末トナーを用いることにより、上記現像剤付着量の上昇に伴って、トナーの付着量をさらに向上させることが出来ることを見出した。これは、真球度の高い球形トナーを用いることにより、現像剤付着量の上昇に伴って、トナーの付着量を向上させることが出来ることを見いだした。

【0014】さらにまた発明者らは、50%体積比/50%体積比が1.25以下で、かつ8.4%体積比/1.6%体積比の平方根が1.25以下、という粒度分布を有することを特徴とする球形トナーを使用することによって、さらに画像品質を向上させることが出来ることを見いだした。

【0015】さらにまた発明者らは、無機酸化物質粒子が衣式で示される量だけ外被されている球形トナーを用いることによって、より一層画像品質を向上させることが出来ることを見いだした。

【0016】  
【式1】  
3.5714×10<sup>-9.9942</sup> ≤ Y ≤ 3.1399×10<sup>-9.9477</sup>  
（ここでXは粒子（C）の体積平均粒径（ $\mu$ m）、Yは粒子（C）に対する外被量（重量%）。）  
【0017】これは、上記条件を満たしたトナーを用いることによって、トナーの重要な基本的特性である帯電性や流動性を著しく改良できることである。

【0018】さらにまた発明者らは、着色剤と非水性溶剤の結着用樹脂を必須成分とする有機顔料溶液、水性媒体とを混合し、乳化させて球形着色剤粒子を形成後、液体中に分散している粒子を乾燥粉末として取り出す方法で得られたものである粉末トナー、もしくは、着色剤を分散させた重量性モノマーを、液媒体中で混合させ球形着色剤粒子を形成後、液媒体中に分散している粒子を乾燥粉末として取り出す方法で得られたものである粉末トナーを用いることにより、上記本発明の非磁性一成分の現像方法に適したトナー粒子を容易に得ることが出来ることを見出した。

【0019】以下に本発明に至った経緯と発明の詳細について述べる。

【0020】本発明者らは、解像性、附着力、カブリ、画像鮮明度などの画像品質を向上させるためには、トナーの粒子形状もさることながら、画像形成装置にかかわる画像形成方法の最も基本的なところにおいて、その条件を高画像化に適した条件に設定することに留意し、鋭意検討した結果、現在採用されている非磁性一成分の現像剤に於ける現像剤付着量の上昇に伴って、トナー付着量0.5～0.7mg/cm<sup>2</sup>に設定し、0.1～0.45mg/cm<sup>2</sup>に設定することにより、画像品質を著しく向上させることが出来ることを見出した。

【0021】現像剤付着量の上昇に伴って、トナー付着量が多くなり、感光性を介して、複写機上に過剰のトナーが転写され、結果、印刷画像の解像性や附着力の低下を引き起こす。また現像剤付着量の上昇に伴って、トナー付着量が少なくなり、印刷画像の解像度が不十分となり、実用性に欠ける。【0022】画像品質を格段に向上させるには、複写機上のトナーの付着量を適切な範囲に制御することが必要で、そのためには現像剤付着量の上昇に伴って、トナー付着量を適切な範囲に設定することが不可欠である。本発明者らは、このような画像品質の向上に最適な特性を持つ粉末トナーを用いることにより、トナーの付着量を安定して製造できる手段の提供に成功し、さらにそのトナーを用いて画像の品質を格段に向上させることが可能な上記条件を付着量からなる画像形成方法を見出した。

【0023】本発明にかかわる、現像剤付着量の上昇に伴って、トナーの付着量を向上させるために、トナーの形状は球形が好適である。

【0024】本発明者らは、現像剤付着量の上昇に伴って、トナーの付着量を調整するためのトナーの粒径は、体積平均粒径にして2～6 $\mu$ m、さらに重量比は3～5.5 $\mu$ mであることを見出した。

【0025】現状の粉末トナーによって印刷された画像のトナー層の厚みは、平板印刷インキなどによって印刷された高品質な画像のインキ層の厚みに比べて著しく厚くなっているが、画像品質向上のために、印刷された画像のトナー層の厚みを現状よりも薄くすることが重要である。トナーを小粒化し、現像剤付着量の上昇に伴って、トナーの付着量を減少させると、画像形成に必要とするトナー量が減少するため、画像の解像度が低下しやすくなる。そこでトナーの着色剤含有率を増加させて、必要な画像品質を確保する必要がある。

【0026】従って、本発明が対象とする2～6 $\mu$ mという小粒型トナーで十分な印刷画質を得るには、トナー中の顔料濃度をある程度以上に設定することが不可欠であり、市販の普通サイズ（7 $\mu$ m～13 $\mu$ m程度）のトナーよりも高い着色剤濃度にする必要がある。

【0027】本発明の2～6 $\mu$ mの粉末トナーでは、着色剤にカーボンブラック顔料を用いた黒色トナーにおいて、結着用樹脂と着色剤の合計重量に対し8重量%以上、更に重量比は9重量%以上含有させる必要がある。また、着色剤に有機顔料を用いたカラートナーに於いては、結着用樹脂と着色剤の合計重量に対し3重量%以上、更に重量比は4重量%以上含有させる必要がある。

【0028】黒色用トナーに関しては、ステレンアクリル樹脂を結着用樹脂に用いることで定着性の制御が容易になり本発明に好適である。またカラートナーに関しては、ポリエステル樹脂を結着用樹脂に用いることでより優れた着色性や光沢が得られるので本発明に好適である。

【0029】さらにまた、トナー粒子の平均円形度（粒子投影面積と同じ面積の円の周長）/（粒子投影面積の周長）で定義される円形度の平均値が0.97以上、より好ましくは0.98以上の粒子であることを特徴とする粉末トナーを用いることにより、上記現像剤とトナーの付着量を容易に達成できる。これは、このような真球度の高い球形でも小粒型のトナーを用いることによって、現像剤付着量の上昇に伴って、トナーの付着量を向上させることが出来ることを見出した。

【0030】粉体法による粉末トナーを小粒化してゆくと、平均粒径が6 $\mu$ m程度から、急激に粉砕エネルギーストが増大するだけでなく、得られるトナー粒子の形状が不定形であるため、得られるトナーの帯電性や粉体流動性が悪化する。これが6 $\mu$ m程度以下の小粒型トナーを採用化することによる大きな問題点である。

【0031】しかしながら、トナーの小粒化による粉体流動性の低下は、トナーの粒子形状を球形化することにより大きく改善でき、本発明が対象とする2～6 $\mu$ mの小粒型トナーでは平均円形度0.97以上が必要である。この平均円形度は、トナー粒子のSEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、それを測定し計算することなどによって求められるが、真面目な電子顕微鏡（線）型電子顕微鏡分析装置FIP-1000を使用すると容易に測定できる。

【0032】さらに一方、小粒化による帯電性の悪化に関しては、含有する着色剤やその他の添加物（通常ワックスや帯電制御剤など）の一部がトナー粒子表面に露出することによって生じる原因があるものと本発明者らは推察している。即ち、着色剤等の含有率（重量%）が同じであっても、小粒化によりトナー粒子の表面積が増大し、トナー粒子表面に露出する着色剤等の比が増大し、その結果、トナー粒子表面の組成が大きく変わり、制御が難しくなるのである。

【0033】トナーを小粒化しても帯電帯電性を良好に保持するには、着色剤等がトナー粒子表面に露出しないようにすること、即ち着色剤等がトナー粒子に内包されるトナー構造にすることが有効である。

【0034】トナー粒子表面に着色剤や帯電制御剤（C.A.）、ワックス等が露出していないことは、例えば粒子の断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察することにより容易に判定できる。より具体的に、トナー粒子を樹脂包埋してミクロトームで切断した断面を、必要ならば酸化カルテニウム等で染色し、TEMで観察すると、着色剤等が粒子に内包されているかどうかは明瞭に分かる。

【0035】上記のような着色剤等がトナー粒子に内包された2～6 $\mu$ mの小粒型球形トナーは、理論的には、粉砕法で作った不定形の粒子を樹脂で表面処理するなどで球形化することによって得ることも可能であるが、製造の容易さやコスト等から、重合法や乳化法などのような複式法によって作るのが実際的であり好適である。とりわけ、乳化法は、結着用樹脂の濃度を幅広く変えて、着色剤の良好な球形、色粒子が形成でき、また顔料と着色剤の良好な分散が得られることなどから、本発明の粉体のアップグレードが容易であることなどから、本発明のトナーの製造法として特に好適である。

【0036】またこのような方法を用いたほうが、以下に述べるようなトナーの粒径分布もシャープなものが得られるので、画像品質の向上への効果がより大きくなる。【0037】トナー粒子の粒径分布も帯電帯電性に影響を与えるが、知見として、特に本発明が対象とする小粒型トナーでは、現在商品化されている7～13 $\mu$ m程度のトナーよりもよりシャープな粒径分布が要求される。即ち、本発明の対象である体積平均粒径が2～6 $\mu$ mの粉末トナーに於いては、コーンタムナルサイズによる測定

50



リル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルシクロペンチルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイソボルネオール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物等を用いることができる。

【0067】また、中和により自己水分解性となりうる樹脂を得る際に、溶媒重合の場合には、汎用の有機溶剤を使用できる。具体的には、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；セロソルブもしくはカルピトールの如き、各種のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン類；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル類；またはブチルセロソルブアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などを用いる不活性溶剤である。

【0068】また、使用する重合開始剤としては、公知の使用の各種有機過酸化物質系の開始剤、アゾ系の開始剤が使用できる。具体的には、例えばベンゾイルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイド、トリメチロキシサイド、過酸化トリウム、過酸化アンモニウム等の過酸化物質、アゾビスイソブチラジカル、アゾビスイソヘキサメチルニトリル等のアゾ系化合物が挙げられる。

【0069】中和により親水性基となりうるカルボキシ基含有アニオン型樹脂のカルボキシ基の含有量は、特に制限されるものではないが、スチレン系樹脂（メタ）アクリル系樹脂および好適なスチレン（メタ）アクリル樹脂においては、好ましくは酸価（酸価1gを中和するために必要なKOHのmg数）30～150である。

【0070】本発明では、公知慣用のポリエステル系樹脂が使用できるが、それは多価アルコールと、多価酸類又はそのエステル形成性誘導体とを反応させたものが使用できる。

【0071】本発明で用いるのに好適なポリエステル樹脂は、溶剤の存在下もしくは非存在下において原料の多価酸と多価アルコールとを触媒の存在下に脱水重合を行って製造できる。多価酸の一部は、そのエステル形成性誘導体のひとつである。そのメチルエステル化合物を使用して酸メタノール重合を行ってもよい。

【0072】より具体的に、フタル酸の環、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を必須成分として反応させた芳香族ポリエステル系樹脂が好ましい。乳法には、それに用いる溶剤に可溶な結晶性樹脂を用いる。

【0073】使用する多価酸の例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメ

リット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族カルボン酸類、無水マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アルゲニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類、シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類が挙げられる。これらの多価酸を1種又は2種以上用いることができる。

【0074】使用する多価アルコールの例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリンなどの脂肪族アルコール類、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAなどの脂環式ジオール類、ビスフェノールAのエチレノキササイド付加物、ビスフェノールAのプロピレノキササイド付加物などの芳香族系ジオール類が挙げられる。これらの多価アルコールの1種又は2種以上用いることができる。

【0075】ポリエステル樹脂のガラス転移点は50～75℃であるのが好ましく、より好ましくは55～70℃である。ガラス転移点が50℃未満であるとトナーとしての耐熱融性性が不良となり、75℃を超えると定着性が不良となるので好ましくない。

【0076】ポリエステルの酸基の含有量は、上記の多価酸と多価アルコールの配合比と反応率により、ポリエステルの末端のカルボキシ基を制御することによって調整することができ、あるいは多価酸成分として無水トリメリット酸を使用することによってポリエステルの主鎖中にカルボキシ基を有するものが得られる。

ポリエステル系樹脂の酸基の含有量は、酸価として1～30mg・KOH/gが好適である。

【0077】これらに用いられる塩基性の中和剤としては、特に限定はないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ、ジェチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機基が挙げられる。

【0078】結晶性樹脂である非水溶性樹脂として、前記した環状それ自体で水に分散しない、即ち自己水分解性を有しない非水溶性樹脂を用いる場合には、樹脂溶液及び/又はそれを混合する水性媒体（水性媒体とは、水または水を主成分とした液媒体をいう）に、乳化成剤及び/又は分散安定剤を添加して用いることが必要である。

【0079】その分散安定剤としては、水溶性高分子化合物が好ましく、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また乳化成剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル等のアニオン系、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系、あるいはカチオン系の各種界面活性剤が挙げられる。勿論、乳化成剤の2種以上を併用してもよいし、分散安定剤の2種以上を併用してもよい。

し、乳化成剤と分散安定剤とを併用してもよいが、分散安定剤を主体にして乳化成剤を併用するのが一般的である。【0080】この場合、乳化成剤と分散安定剤を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5～3重量%とすることが適当である。

【0081】更に、前述した中和することにより自己水分解性となりうる樹脂を使用する場合であっても、必要であれば、本発明の効果を損なわない限りにおいて、乳化成剤及び/又は分散安定剤を使用してもよい。

【0082】本発明が対象とする球形着色樹脂粒子には、必要に応じて、含金属アゾ化合物やシリチル酸系金属錯体の有機錯体（CCA）や、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックスなどのワックス類（結晶性）、さらにシリコンオイル等の添加剤を、結晶性樹脂に対し0.1～10重量%程度添加してもよい。

【0083】これらの添加剤や前記着色剤の添加については、結晶性樹脂の有機溶媒溶液にこれらを加えて、ポリアルミルや連続式ビーズミルのような一般的な混合・分散機を用いて十分に粉砕・混合させるなどの方法でよい。

【0084】この様にして乳化した球形着色樹脂粒子の分散液は、蒸留等の手段により先ず有機溶媒を除去して、水性分散液を蒸留等の手段で濃縮して、粒子を乾燥することにより、原形粒子を得る。乳化和分散安定剤を用いて得た球形着色樹脂粒子は、より完全に乾燥して用いることが好ましい。

【0085】勿論、結晶性樹脂として、中和によりアニオン性の親水性基となる、酸性基を有する非水溶性樹脂、またはその中和して得た自己水分散性樹脂を用いて樹脂粒子を本発明で得る場合においては、有機溶剤を除去した後、例えば塩酸、硫酸、硝酸、塩酸などの酸性の中和剤で、微粒子表面の塩基性化合物でもって中和されて得られた親水性基をもとの官能基に戻す中和処理を行い、微粒子そのものの親水性をより低下させてから、水を除去して濃縮液とするという方法を採用することが好ましい。

【0086】前記乾燥は、公知慣用の方法がいずれも採用できるが、例えばトナー粒子が熱乾燥や乾燥しない温度で、常圧下又は減圧下で乾燥してもよいし、凍結乾燥するといった方法も挙げられる。また、スプレードライヤー等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行うという方法もある。特に、トナー粒子が熱乾燥や乾燥しない温度で加熱しながら、減圧下で、粉体を保持して乾燥するのが効果的である。

【0087】トナー粒子の粒度分布を整えるために、粗大粒子を微細粒子に市販されている一般的な乾式分級機を用いて公知慣用の方法で行ってもよいし、粒徑による浮沈性の違いを利用して、球形着色粒子の水スラリーを遠

心分離機を用いて分級する方法で行ってもよい。また、粗大粒子の除去は、球形着色粒子の水スラリーをフィルターを使って濾過することによって効果的に実行される。【0088】本発明に使用するトナー粒子の重合法による作り方は次のようである。着色剤を分散させた重合性モノマーを、液媒体中で重合させて球形着色樹脂粒子を形成後、液媒体中に分散している樹脂粒子を乾燥粉体として取り出し、必要であれば分級を行って粒度分布を整え、トナー粒子を作る。

【0089】具体的には、例えば分散安定剤や乳化成剤の存在下、着色剤と、結晶性樹脂を形成しうる反応性モノマーとを液媒体中に懸濁もしくは乳化分散させ、重合開始剤の存在下、攪拌しながら、ラジカル重合によるポリマー化反応を行って、球形の、結晶性樹脂中に着色剤を内包したトナー粒子の水性分散液を得ることができる。

【0090】上記したラジカル重合性重合体としては、具体的には、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオンビニル、酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシルアクリル酸フェニルメチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸エチルメチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、エチレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、テトラメチレンエーテルグリコールモノアクリレート等のグリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルプロピルケトン等のビニルケトン類等のアクリルモノマーが挙げられ、これらは、それぞれ単独で、もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0091】前記した結晶性樹脂を構成する単量体組成は、重合体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が50～80℃となる様に調整される。

【0092】必要に応じて、少量の、2つ以上のエチレン性不飽和と二重結合を有する反応性モノマーをそれに併用してもよい。2つ以上のエチレン性不飽和と二重結合を有する反応性モノマーとしては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン、ジビニルベンゼン、ビスフェノールAアルキルエーテル付加物（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0093】尚、こうしたポリマー樹脂を得るのに使用される重合開始剤としては、勿論、通常の油溶性又は水



水性のものを使用できるが、例えば過酸化ベンゾイル、ジ・n-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、n-ブチルペルオキシドまたは2-エチルヘキサノエートの如き、各種の過酸化物；またはアゾビスイソブチロニトリルもしくはアゾビスイソハロニトリルの如き、各種のアゾ化合物などには、重合に用いる被媒体[10094]懸濁重合に關しては、重合に用いる被媒体に不溶かつ出水量可容の過酸化剤を必須として選択し、用い、乳化重合に關しては、水溶性重合開始剤を必須として選択して使用される。重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、金反吉・シーマー（抄込量）重量に100重量部当たり、0.01~5重量部である。

[10095] 重合によって形成される精製精溜物は、重合条件等により任意に調整することができるが、重合平均分子量として、10,000~500,000となる物に好ましい。

【0096】本トナナ一粒子における着色剤や電導制御剤、ワックスなどは、前記乳化法トナナ一の場合と同様で、公知慣用のものを用いることができる。

【0097】陽離子系染料に使用できる、前記分散安定剤

としては、一般的には、水溶性高分子化合物が用いられ、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースガム、ラムザンガム等が挙げられる。

【0098】 さらには水不溶性材料として使用でき、例  
mの無機炭粉米も、懸濁液状炭灰として使用でき、例  
え、リン酸三カルシウム、タルク、ベントナイト、オ  
ニオン、酸化チタン、アルミナ、面蛭石、水酸化アルミ  
ウム、水酸化マグネシウム、塩基性酸マグネシウ  
ム、水酸化チタン、水酸化銅、硫酸バリウム、シリ  
カ、珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム等が挙げられ  
る。

【0099】これらは分散安定剤は、単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常0.1~10重量部である。

【0100】乳化重合に使用できる初起乳化剤として、例えばドデシルベンゼンスルホンナトリウム、ラウ

ワリル酸、ナトリウム、ドデシルジブテニルオキセサライド、ジスルホナトリウム等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等の非イオン性界面活性剤等を混ぜることができる。これらは単独使用でもよい、2種以上の併用でもよい。その使用量は、全反応性モノマー100重量部当たり、通常、0.1～5重量部である。

【0101】懸濁重合に当たって、分散安定剤に乳化剤を一部併用してもよいし、乳化重合に当たって、乳化剤に分散安定剤を一部併用してもよい。また、上配分散安

定剤や乳化剤に代えて、自己乳化性エポキシ樹脂や自己乳化性ポリウレタン樹脂を用いることもできる。

【0102】重合性半量体、着色剤、分散安定剤及び前記重合性半量体、着色剤、分散安定剤を含む前記組成物に可溶の重合開始剤を同時に加えて、攪拌して重合液を得ようが、重合性半量体及び着色剤を、例えばアクリルモノマーやクロロビニル等と、予め十分に混合し、次いでそれらを重合開始剤、分散安定剤を含む前記重合液に加えて、例えばホモジナイザー、ローターステ

一タターニ式キヤ一、スタティックミキサー等により攪拌を行い、重合性虫媒体を必須とする虫媒体液滴を液媒体中に懸濁させ、攪拌を続けながら、所定の粒子径のトナ一粒子が形成されるまで重合を行うことが好ましい。

【0103】このような重合を行うに当たって使用できる溶媒体としては、蒸留水、イオン交換水等の水、他、例えばトルエン、キシレンもしくはベンゼンの如き、各

種の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール；セロソルもしくはカルピトンの如き、各種のエーテル；アセトン、メチルエチルケトンもしくはメチルイソブチルケトンの如き、各種のケトン；酢酸エチルもしくは酢酸ブチルの如き、各種のエステル；またはブチルセロソルブチルアセテートの如き、各種のエーテルエステル類などから選ばれる。

【0104】尚、いずれの重合方法においても、コアシェル重合処方、パワーフィード重合処方、グラフト重合処方を採用することにより、粒子の化学構造、層構造等に変化をつけることができる。上記各発明の各態様重合法及び乳化重合法における、反転条件は、特に制限されるものでなく、いずれの方法によっても、通常温度～80℃で、1.5分～2.4時間である。

【0105】この様に得られた球形着色樹脂粒子は、分散剤は、溶媒体を除去し、乾燥することにより、容易に球形着色樹脂粒子の粉体を得ることができる。尚、前に配分液中の分散安定剤と乳化剤を除去するために、蒸気脱液中の分散安定剤と乳化剤を除去するのために、洗剤を繰り返し送り行うことが好ましい。溶媒体除去・乾燥工程を実施するに当たっては、球形着色樹脂粒子を識別後、該粒子が融着しない温度で真空乾燥したり、凍結乾燥を行うこともできるし、スプレードライヤー等で溶媒体除去と乾燥を同時に進行せしめてもよい。乾燥は、減圧下でトナー粒子を堆布しながら加熱乾燥するのが効果的である。

【0106】なおトナー粒子の粒度分布を整えるために、必要であれば乳化法トナーの場合と同様な分級操作を行うことが出来る。

【0107】この様にして得られたトナーを用いることにより、本発明である、現像剤保持ロール上のトナー付着量を $0.1\text{mg/cm}^2$ 以上から $0.45\text{mg/cm}^2$ 以下の範囲に容易に設定出来ると共に、画像の解像度や階調性に優れ、画像濃度が高く、かつカブリの少ない

優れた画像品質を得ることが出来る。

[0108]

【発明の要約】本発明は、以下の表頭形態を含む、  
【0109】1. 少なくとも一現像剤阻特ロールと感光成  
銅材とを有する非磁性一成分現像剤組成物を用いて、感光体  
上に現像剤を供給し、感光体上の静電潜像を顕在化する非  
磁性一成分現像方法に於いて、現像剤として体積平均粒  
径が2~6μmである菱形トナーを用い、現像剤阻特ロ  
ール上のトナー付着量が0.1mg/cm<sup>2</sup>以上から  
0.45mg/cm<sup>2</sup>以下の範囲であることを特徴とし  
る非磁性一成分現像方法。

【0110】2. 現像剤として、結着剤樹脂がスチレン(メタ)アクリル樹脂で、着色剤がカーボンブラックで、該カーボンブラックの含有率が8重量%以上である球形トナーを用いる上記1記載の非磁性一成分現像剤。

【0111】3. 現像剤として、結着用樹脂がポリエス  
テル樹脂で、着色剤が有機顔料で、該有機顔料の含有率  
が3重量%以上である球形トナーを用いる上記1記載の  
非磁性一成分現像方法。

【0112】4. 現像剤として、着色剤が結着用樹脂に内包された、平均円形度が0.97以上の球形トナーを用いる上記1, 2又は3記載の非磁性一成分現像方法。

【0113】5. 現像剤として用いる球形トナーの粒度分布が、50%体積粒徑/50%個数粒徑が1.25以下で、かつ84%体積粒徑/16%体積粒徑の平方根が1.25以下である上記1, 2, 3又は4記載の画像形成方法。

【0114】6. 現像剤として用いる球形トナー粒子に、無機酸化物微粒子が次式で示される量だけ外被されている上記1, 2, 3, 4又は5配載の非磁性成分現像方法。

[0115]

【式1】  
 $3.5714X - 0.9942 \leq Y \leq 31.399X - 0.9477$   
 (ここでXはトナー粒子の体積平均粒径(μm)、Yはトナー粒子に対する外添量(重量%)。)

【0116】7. トナー粒子が、着色剤と非水溶性の結着用樹脂を必須成分とする有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させて該形着色微粒子を形成後、液媒体

組成1 スチレン アクリル酸ブチル

【0123】について、3時間後から1時間おきに、反応アクリル酸「 $\alpha$ -ブチルO」樹脂溶液の約10部をサンプリングし、同量のメチルエチルケトンで希釈し、ガーダナ粘度計で粘度を測定した。粘度がP-Qとなる時点で、メチルエチルケトン/インプロピルアルコールの5/6/3部を添加し、過組成？ スケル

\*中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである上記4, 5又は6記載の非磁性成分分離方法。

【0117】8. トナー粒子が、着色剤を分散させた重合性モノマーを、溶媒媒体中で重合させて球形着色微粒子を形成後、溶媒媒体中に分散している該粒子を乾燥粉体として取り出す方法で得られたものである上記4, 5又は6記載の非遊性一成分現像方法。

【0118】  
【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、具体的に説明をする。部および%はすべて重量基準である。

【0119】(参考例1) カルボキシル基含有のステレン-アクリル樹脂の合成例

0	【0120】		
	スチレン	668部	
	アクリル酸ブチル	223部	
	アクリル酸	109部	
	【バブチルO】	50部	

について、滴下終了してから、3時間毎に3回「パーブ  
ルO」(日本油脂(株)社製トリアルギン重合開始剤)の3  
部を添加し、さらに4時間反応を継続してから終了し  
た。その後脱溶剤を行い、固形樹脂(R-1)を得た。  
この樹脂のガラス転移温度は72℃、重量平均分子量は  
20000、数値は81であった。

【0121】（参考例2）カルボキシル基含有のステレン-アクリル樹脂の合成例

滴下装置、温度計、氮氣ガス導入管、焼杯装置及び還流  
冷却器を備えた3リットルのフラスコに、メチルエチル  
ケトン/インプロピルアルコール/水の11/4/12/2/4  
割合を仕込んだ後、80℃に昇温し、組成1の単量体類  
及び重合開始剤からなる混合物を一括して仕込み、反応  
を開始した。  
【0122】

330部  
216部  
54部  
0.6部

度が80℃になってから、組成2に示されるような混合物を1時間にわたって滴下した。なお、この時のモノマー残存率をガスクロマトグラフィーで定量することで1段目の重合率を計算すると、60%であった。

【0124】

413部





	使用した トナー	トナー 付着量	トナー 消費量	カブリ	解像性	段階性	画像濃度
実施例1	トナー1	0.33	10.1	なし	+	+	1.60
実施例2	トナー2	0.20	7.2	なし	++	++	1.58
実施例3	トナー3	0.84	10.2	なし	+	+	1.22
実施例4	トナー4	0.38	11.3	なし	+	+	1.50
比較例1	トナー5	0.58	18.0	なし	標準	標準	1.56
比較例2	トナー6	0.65	28.0	なし	標準	標準	1.55
比較例3	トナー7	0.48	17.6	あり	+	+	1.48

トナー付着量: mg/cm<sup>2</sup>

トナー消費量: 印刷1000枚当たりの量 (g)

解像性、段階性で、+は標準より優れる、++はさらに優れる、の意。

[0149]

【発明の効果】本発明による非磁性成分の現像方法を、小粒径の球形トナーを用いるが、該トナーの粒度分布、組成、製造方法等を特定化することにより、さらにその性能を高度に制御せられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 5

3 8 4